

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 AVR. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

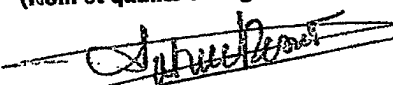
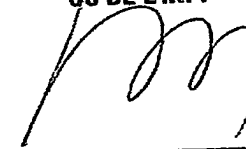


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 10 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0208679 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 10 JUIL. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Marie-Claude DUTRUC-ROSSET RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02095/MCDR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
Demande de brevet initiale			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'UN NITROPHENOL.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512	BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 10 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0208679 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif) R 02095/MCDP			
6 MANDATAIRE			
Nom		DUTRUC-ROSSET	
Prénom		Marie-Claude	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 11	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Marie-Claude DUTRUC-ROSSET		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

PROCEDE DE PREPARATION D'UN NITROPHENOL.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un
5 nitrophénol de haute pureté.

L'invention vise plus particulièrement un procédé de préparation du p-nitrophénol.

Le p-nitrophénol est un produit intermédiaire utilisé dans le domaine
10 phytosanitaire, notamment dans la préparation d'insecticides.

Il est également employé dans le domaine pharmaceutique, majoritairement, comme intermédiaire de fabrication de l'APAP à savoir le N-acétyl-p-aminophénol.

A cette fin, le p-nitrophénol doit satisfaire à des exigences de pureté assez
15 contraignantes.

Une des voies de préparation du p-nitrophénol consiste à effectuer une hydrolyse basique du p-nitrochlorobenzène effectuée le plus souvent à l'aide d'une solution de soude puis acidification du phénate de sodium formé généralement par l'acide sulfurique.

20 Le problème qui se pose est que ledit procédé ne conduit pas à un p-nitrophénol de haute pureté, notamment en raison de la présence de chlore, présent soit sous forme organique, par exemple au travers de la présence résiduelle de p-nitrochlorobenzène, soit sous forme minérale (ions chlorure), par exemple au travers de la présence résiduelle de chlorure de sodium qui résulte
25 de la réaction du p-nitrochlorobenzène et de la soude mais aussi en raison de la présence de divers sous-produits colorés, notamment de types azo ou azoxy.

Afin de pallier la formation de produits colorés, on a proposé de faire l'hydrolyse basique soit en présence d'un peroxyde (DE 1543952), soit en introduisant un gaz contenant de l'oxygène (US 3283011).

30 L'objectif de l'invention est de proposer un procédé souple qui permet de contrôler la pureté du nitrophénol souhaité et d'obtenir un produit répondant à des exigences de pureté élevée.

Ainsi, selon le choix des étapes, il est possible de moduler la pureté du produit obtenu.

35

Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé de préparation d'un nitrophénol à partir d'un nitrohalogénobenzène qui consiste à effectuer :

- (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,
- (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,
- 5 - (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,
- (d) une séparation du produit obtenu,

caractérisé par le fait qu'il comprend aussi au moins l'une des étapes suivantes :

- 10 - (e) une concentration du milieu réactionnel après hydrolyse (a) et avant acidification (b),
- (f) une décantation liquide/liquide effectuée après acidification (b) et avant cristallisation (c) et destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après acidification (b).

Une première variante de l'invention consiste à effectuer :

- 15 - (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,
- (e) une concentration du milieu réactionnel,
- (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,
- 20 - (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,
- (d) une séparation du produit obtenu.

Ainsi, selon cette variante, on parvient à obtenir un nitrophénol ayant une faible teneur en impuretés liposolubles (nitrohalogénobenzène, par exemple p-nitrochlorobenzène (PNCB), nitrobenzène (impureté classique des

- 25 nitrohalogénobenzènes) ce qui se traduit par :
- une teneur en nitrohalogénobenzène (p-nitrochlorobenzène en particulier) inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.

Une deuxième variante de l'invention consiste à effectuer :

- 30 - (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,
- (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,
- (f) une décantation liquide/liquide effectuée destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après acidification (b).
- 35 - (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,
- (d) une séparation du produit obtenu.

Selon cette variante, on obtient un nitrophénol débarrassé des impuretés solubles dans l'eau (chlorure de sodium, sulfate de sodium, organiques hydrophiles tels que sulfonates ou sulfates organiques) ce qui se traduit par :

- 5 - une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm,
- une teneur en soufre est de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

10 Le procédé permet de diminuer substantiellement la teneur en soufre ce qui est particulièrement intéressant en raison de la destination du nitrophénol. En effet, compte tenu que le groupe nitro est réduit en groupe amino par hydrogénation catalytique, au cours d'une étape ultérieure afin d'obtenir l'APAP, il est souhaitable que le catalyseur contienne peu de soufre résiduel qui est un poison bien connu des catalyseurs.

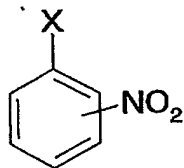
15 Une autre solution classique consisterait à multiplier les opérations de cristallisation du nitrophénol. Cette alternative n'est cependant pas intéressante en terme de rendement et de perte de produit.

 Selon une autre variante combinant à la fois l'étape de concentration et de décantation, on obtient un produit plus pur car débarrassé des deux types d'impuretés.

20 Un degré de pureté encore plus élevé est obtenu en effectuant une séparation intermédiaire du nitrophénate obtenu suite à l'hydrolyse basique.

 La pureté est encore améliorée selon une variante qui consiste à effectuer un lavage à l'eau de la phase organique récupérée suite la décantation.

25 Intervient dans le procédé de l'invention un nitrohalogénobenzène (NHB) que l'on peut représenter par la formule générale suivante :



(I)

30 dans ladite formule (I) X représente un atome de fluor, chlore, brome ou iode, de préférence un atome de chlore,

 Dans la formule (I), le groupe NO₂ est en position ortho, méta ou para et de préférence en position para.

35 La présente invention n'exclut pas la présence d'autres substituants sur le cycle aromatique dans la mesure où ils n'interfèrent pas avec les réactions du procédé de l'invention. En particulier, il est possible qu'il y ait présence d'un ou

plusieurs autre(s) atome(s) d'halogène ou d'un ou plusieurs groupe(s) nitro ou d'un ou plusieurs groupe(s) alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Par plusieurs, on entend au plus 4 substituants.

L'invention concerne plus particulièrement les
5 nitromonohalogénobenzènes, de préférence l'o-, m- ou le p-nitrochlorobenzène.

On peut faire appel au produit disponible sur le marché qui présente, de préférence, une pureté supérieure à 99 %.

Afin de faciliter la compréhension du procédé de l'invention, on donne ci-après, des figures de 1 à 7 qui schématisent les différentes variantes du procédé
10 de l'invention, sans pour autant lier la portée de l'invention, à ceux-ci.

Figure 1

Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène en le faisant réagir avec une base, minérale ou organique.

15 On choisit préférentiellement une base forte c'est-à-dire une base ayant un pK_b supérieur à 12 : le pK_b étant défini comme le cologarithme de la constante de dissociation de la base mesurée, en milieu aqueux, à 25°C.

Conviennent particulièrement bien à la mise en oeuvre du procédé de l'invention, les bases minérales telles que les sels de métaux alcalins, de
20 préférence, un hydroxyde de métal alcalin qui peut être l'hydroxyde de sodium, césium, rubidium ou de potassium.

Il est possible de faire appel à un hydroxyde de trialkylammonium mais cela ne présente pas d'avantage supplémentaire.

Pour des considérations économiques, on choisit parmi toutes les bases,
25 préférentiellement l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

La concentration de la solution basique de départ n'est pas critique. La solution d'hydroxyde de métal alcalin mise en oeuvre a une concentration généralement comprise entre 5 et 70 % en poids, de préférence 7 à 50 %.

La quantité de base introduite dans le milieu réactionnel tient compte de la
30 quantité nécessaire pour hydrolyser l'atome d'halogène du composé nitrohalogénobenzène de départ.

Généralement, pour une conversion presque complète ou complète du nitrohalogénobenzène, la quantité de base exprimée par le rapport entre le nombre de moles de base et le nombre de mole de nitrohalogénobenzène est
35 d'au moins 2 et se situe de préférence entre 2 et 3. Il peut cependant être éventuellement inférieur à 2 ou supérieur à 3.

Il y a présence d'eau dans le milieu, en quantité telle que le composé nitrohalogénobenzène représente en pourcentage poids par rapport à

l'ensemble de la masse du milieu réactionnel 1 % à 50 %, et de préférence de 7 % à 25 %.

Le procédé de l'invention est avantageusement conduit à une température comprise entre 100°C et 200°C, de préférence, entre 140°C et 180°C.

5 Le procédé est conduit, de préférence, sous la pression autogène des réactifs.

La durée de cette étape d'hydrolyse est variable. A titre indicatif, on précise qu'elle dure le plus souvent entre 1 et 6 heures. La durée de cette étape est bien évidemment à lier aux autres paramètres, en particulier la température.

10 D'un point de vue pratique, on peut charger dans un autoclave les réactifs, nitrohalogénobenzène et base et ensuite chauffer. Il est également possible de charger successivement les réactifs, en particulier la soude puis d'ajouter par fractions ou de couler le nitrohalogénobenzène.

15 En fin de réaction d'hydrolyse, on obtient le nitrophénol sous une forme salifiée : le cation associé provenant de la base utilisée. Il est dénommé par la suite « nitrophénate ».

20 Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

25 Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction (F_1) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 20 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui n'aurait pas réagi et tous les composés volatils, entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant former un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

Grâce à cette étape, on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

30 Un premier mode consiste tout en restant dans la zone de température précitée, à diminuer la pression réactionnelle, par détente. Cette détente est réalisée de façon à éliminer en tête la quantité d'eau nécessaire pour atteindre dans le milieu réactionnel la concentration cible en nitrophénate.

Par élimination d'eau et d'impuretés volatiles, on obtient la concentration souhaitée en nitrophénol obtenu sous forme salifiée.

35 Un autre mode de réalisation pour concentrer le milieu réactionnel consiste à effectuer la distillation de la quantité d'une partie de l'eau pour atteindre dans le milieu réactionnel la concentration souhaitée en nitrophénol obtenu sous forme salifiée.

On peut effectuer la distillation sous pression atmosphérique à une température de l'ordre de 100°C.

5 On peut également effectuer la distillation sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de 20 à 750 mm de mercure et à une température inférieure à 100°C. En général, la pression est choisie pour avoir une température de distillation située entre 80°C et 99,6°C.

On peut aussi effectuer la distillation sous pression supérieure à la pression atmosphérique.

10 Un autre mode consiste à effectuer un entraînement par injection d'un fluide, par exemple vapeur ou gaz inerte, notamment azote.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle.

15 A cet effet, on commence par mettre le produit obtenu en solution ou en suspension aqueuse. La quantité d'eau éventuellement ajoutée est telle que la concentration en nitrophénate varie de 10 à 80 %, de préférence de 15 à 50 %.

Cette opération est effectuée à une température variant entre 30°C et 80°C, de préférence entre 50°C et 60°C.

20 Dans une étape suivante, on acidifie le milieu réactionnel par addition d'un acide protonique d'origine minérale, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

On fait appel préférentiellement à une solution concentrée d'acide sulfurique de concentration supérieure à 95 % en poids, de préférence de 96 à 98 %.

25 La quantité d'acide est au moins égal à la quantité nécessaire pour neutraliser le nitrophénate. Généralement elle est telle que l'on obtienne en fin d'acidification un pH compris entre 1 et 7, de préférence entre 2 et 5.

On maintient le milieu réactionnel à une température variant par exemple entre 45°C et 70°C et, de préférence, de 50°C et 60°C.

30 Le procédé est conduit, de préférence, sous la pression atmosphérique des réactifs.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

A partir du milieu réactionnel, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70%, de préférence de 20 à 60 %.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à la température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol (NP) et une phase aqueuse (F_3) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins (chlorure de sodium, sulfate de sodium ...).

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 180 ppm d'halogénonitrobenzène mais qui comprend plus de 1000 ppm d'halogénure (au plus 5000 ppm) et plus de 100 ppm (au plus 5 %) de soufre.

Figure 2.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

On effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

On effectue une séparation de la phase aqueuse (F_4) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du

noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

5 A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 60 %.

10 On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol (NP) et une phase aqueuse (F_3) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

15 Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape d'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

20 On récupère un nitrophénol comprenant plus de 50 ppm (au plus 500 ppm) d'halogénonitrobenzène mais qui comprend moins de 100 ppm d'halogénure et moins de 100 ppm de soufre.

Figure 3.

Selon une autre variante, on effectue à la fois la concentration et la décantation.

25 Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

30 Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

35 Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction (F_1) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 10 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui n'aurait pas réagi et tous les composés volatils, entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant former un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

Grâce à cette étape, on obtient la concentration souhaitée et l'on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

Pour réaliser la concentration, on met en œuvre les modes de réalisation
5 décrits pour la figure 1.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant
10 un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du
15 noyau benzénique.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

On effectue une séparation de la phase aqueuse (F_4) comprenant l'excès
20 d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70%, de préférence de 20 à 60 %.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques
30 classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à la température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol (NP) et une
35 phase aqueuse (F_3) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape d'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm d'halogénonitrobenzène mais qui comprend moins de 100 ppm d'halogénure et
5 moins de 100 ppm de soufre.

Figure 4.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

10 Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3%.

15 Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction (F_1) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 10 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui n'aurait pas réagi et tous les composés volatils entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant formant un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

20 Grâce à cette étape, on obtient la concentration souhaitée et l'on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

Pour réaliser la concentration, on met en œuvre les modes de réalisation décrits pour la figure 1.

25 A l'issue de cette opération, on effectue la cristallisation du nitrophénate obtenu, par refroidissement à une température qui est la température ambiante (le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C).

On peut effectuer ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.

30 La séparation est classiquement conduite à la température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénate et une phase aqueuse (F_2) comprenant les sels générés par la réaction d'hydrolyse, essentiellement le chlorure de sodium et une fraction de nitrophénate solubilisé.

35 On peut éventuellement effectuer un ou plusieurs, par exemple jusqu'à 3 lavages à l'eau ou de l'eau saturée par de la soude ou du chlorure de sodium.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constituée d'une phase liquide
5 comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et
10 minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

A partir du milieu réactionnel, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à
15 70%, de préférence de 20 à 60%.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à la température de fin de cristallisation.

20 On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol et une phase aqueuse (F_3) comprenant les sels précités.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm
25 d'halogénonitrobenzène et plus de 100 ppm d'halogénure (au plus 5000 ppm) et plus de 100 ppm (au plus 5 %) de soufre.

Figure 5.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on
30 obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

A l'issue de cette opération, on effectue la cristallisation du nitrophénate obtenu, par refroidissement à une température qui est la température ambiante (le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C).

On peut effectuer ensuite la séparation du produit cristallisé selon les
35 techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.

La séparation est classiquement conduite à la température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénate et une phase aqueuse (F_2) comprenant les sels générés par la réaction d'hydrolyse, essentiellement le chlorure de sodium et une fraction de nitrophénate solubilisé.

On peut éventuellement effectuer un ou plusieurs, par exemple jusqu'à 3 lavages à avec de l'eau ou de l'eau saturée par de la soude ou du chlorure de sodium.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

On effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

On effectue une séparation de la phase aqueuse (F_4) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 60 %.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à la température de fin de cristallisation.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol (NP) et une phase aqueuse (F_3) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape de mise en solution ou suspension aqueuse du nitrophénate, ou bien encore à l'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol
5 obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant plus de 50 ppm (au plus 500 ppm) d'halogénonitrobenzène et moins de 100 ppm d'halogénure et plus de 100 ppm (au plus 5 %) de soufre.

Figure 6.

10 Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du
15 nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction (F_1) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 10 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui
20 n'aurait pas réagi et tous les composés volatils, entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant formant un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

Grâce à cette étape, on obtient la concentration souhaitée et l'on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu
25 d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

Pour réaliser la concentration, on met en œuvre les modes de réalisation décrits pour la figure 1.

A l'issue de cette opération, on effectue la cristallisation du nitrophénate obtenu, par refroidissement à une température qui est la température ambiante
30 (le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C).

On peut effectuer ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.

La séparation est classiquement conduite à une température comprise
35 entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénate et une phase aqueuse (F_2) comprenant les sels générés par la réaction d'hydrolyse, essentiellement le chlorure de sodium et une fraction de nitrophénate solubilisé.

On peut éventuellement effectuer un ou plusieurs, par exemple jusqu'à 3 lavages à avec de l'eau ou de l'eau saturée par de la soude ou du chlorure de sodium.

5 Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

10 On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

15 Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

20 On effectue une séparation de la phase aqueuse (F_4) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

25 A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 60 %.

30 On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol (NP) et une phase aqueuse (F_3) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

35 Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape de mise en solution ou suspension aqueuse du nitrophénate, ou bien encore à l'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm d'halogénonitrobenzène et moins de 50 ppm d'halogénure et moins de 100 ppm de soufre.

Figure 7.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue d'abord l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène comme décrit ci-dessus et l'on obtient en fin de réaction le nitrophénol sous une forme salifiée.

Selon une caractéristique du procédé de l'invention, on peut effectuer une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.

Ainsi, on élimine au cours de cette opération, une fraction (F_1) comprenant de l'eau (par exemple de 1 à 10 % poids par rapport à la masse du milieu réactionnel issu de l'hydrolyse), le réactif de départ nitrohalogénobenzène qui n'aurait pas réagi et tous les composés volatils entraînés à la vapeur d'eau ou pouvant formant un azéotrope avec l'eau comme par exemple le nitrobenzène.

Grâce à cette étape, on obtient la concentration souhaitée et l'on améliore considérablement la pureté du produit final, en particulier quand le milieu d'hydrolyse contient des organiques peu solubles dans l'eau.

Pour réaliser la concentration, on met en œuvre les modes de réalisation décrits pour la figure 1.

A l'issue de cette opération, on effectue la cristallisation du nitrophénate obtenu, par refroidissement à une température qui est la température ambiante (le plus souvent comprise entre 15°C et 25°C).

On peut effectuer ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.

La séparation est classiquement conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénate et une phase aqueuse (F_2) comprenant les sels générés par la réaction d'hydrolyse, essentiellement le chlorure de sodium et une fraction de nitrophénate solubilisé.

On peut éventuellement effectuer un ou plusieurs, par exemple jusqu'à 3 lavages à l'eau ou de l'eau saturée par de la soude ou du chlorure de sodium.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue dans une étape suivante l'acidification du nitrophénate obtenu afin de générer la fonction hydroxyle qui est réalisée selon les conditions décrites dans la figure 1.

On obtient un milieu bi-phasique constitué d'une phase liquide comprenant un mélange eau/nitrophénol avec essentiellement le nitrophénol (environ 70 % dans le cas du p-nitrophénol) et une phase aqueuse comprenant l'excès d'acide de préférence l'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et éventuellement et minoritairement des produits organiques hydrosolubles, pouvant par exemple résulter de la sulfonation du noyau benzénique.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

On effectue une séparation de la phase aqueuse (F_4) comprenant l'excès d'acide sulfurique, les sels obtenus suite à l'acidification, le plus souvent le sulfate de sodium et minoritairement des produits résultant de la sulfonation du noyau benzénique de la phase organique comprenant essentiellement le nitrophénol.

Dans une variante, on intercale une étape de lavage de la phase organique entre la décantation et la cristallisation.

La quantité d'eau nécessaire à cette étape peut varier dans de grandes proportions.

On précisera à titre indicatif que l'eau peut être mise en œuvre en quantité telle qu'il y a 0,1 à 2 kg d'eau par kg de phase organique, de préférence de 0,2 à 1 kg d'eau par kg de phase organique.

A partir de la phase organique, on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

Lors de cette étape la concentration du nitrophénol peut varier de 10 à 70 %, de préférence de 20 à 60 %.

On effectue ensuite la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

La séparation est conduite à une température comprise entre 0°C et 20°C.

On récupère un solide qui est essentiellement le nitrophénol (NP) et une phase aqueuse (F_3) comprenant du nitrophénol dans la limite de sa solubilité et des résidus salins.

Il est à noter que la phase aqueuse est peu saline et peut être avantageusement recyclée à l'étape de mise en solution ou suspension aqueuse du nitrophénate, ou bien encore à l'hydrolyse.

On peut éventuellement faire un ou plusieurs lavages à l'eau du nitrophénol
5 obtenu.

On récupère un nitrophénol comprenant moins de 50 ppm d'halogénonitrobenzène et moins de 20 ppm d'halogénure et moins de 100 ppm de soufre.

10 Suite aux différentes étapes faisant l'objet du procédé de l'invention, on obtient, par exemple selon les procédés représentés par les figures 3, 6 et 7 un produit satisfaisant tous les critères de pureté énoncés au début du présent texte et selon les procédés des figures 1, 2, 4 et 5, un produit qui peut être un peu moins pur.

15 On donne ci-après des exemples de réalisation de l'invention.

Exemples

Avant de détailler les exemples, on donne un exemple d'hydrolyse du paranitrochlorobenzène effectuée comme dans l'état de la technique.

20 La synthèse de paranitrophénate de sodium est réalisée dans des conditions classiques, déjà décrites antérieurement (Voir par exemple US 3, 283, 011).

En particulier, les masses réactionnelles d'hydrolysat, matière première de nos enchaînements de purification, sont obtenues en chauffant en
25 autoclave à 170°C (sous pression autogène de 7 - 7,2 bars), pendant 2 heures, un milieu réactionnel constitué de :

- PNCB (paranitrochlorobenzène)	: 1294,5 g (8,2 mol)
- Soude	: 694,4 g (17,4 mol)
- Eau	: 4500 g

30 Après refroidissement à température ambiante, le milieu est filtré conduisant à un solide humide et à des eaux mères.

Le bilan de l'essai est indiqué ci-dessous :

Le p-nitrochlorobenzène est dosé par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Le chlore total et le soufre sont dosés par fluorescence X. Les chlorures sont dosés par argentimétrie. La DO (densité optique) à 500 nm, traduit la coloration du produit, mesurée avec spectromètre UV-visible.

	Masse (g)	PNPNa (mol)*	Rendement
Solide humide S	2773	7,87**	
Eaux mères EM	3714	0,11	
Total	6487	7,98	97,3%

- Dosage HPLC, **45,3% de phénate exprimé sous forme non hydraté.

Exemple comparatif 1 :

10 Dans cet exemple, on prépare le p-nitrophénol selon un procédé ne mettant en œuvre ni une étape de concentration, ni une étape de décantation.

On introduit dans un ballon multicol de 2 litres, muni d'une agitation centrale (500 tours/min) et chauffé par double enveloppe, 352 g de solide humide (S) et 774 g d'eaux mères (EM), soit 1,02 mol de phénate.

15 Le milieu réactionnel est porté à 60°C.

On neutralise alors le phénate en acidifiant le milieu par ajout de 56,2 g d'acide sulfurique concentré (96 %).

La durée de l'ajout est de 1 h 30 et le pH final de 3.

On refroidit alors à 15°C.

20 On filtre le solide obtenu.

On le lave avec 132 g d'eau désionisée.

On récupère 140,4 g de solide sec (séchage sous vide à 60°C pendant 15 heures), titrant 96% en PNP (0,969 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

25

Exemple 1

Effet de la concentration.

Cet exemple est conduit selon la figure 1.

30 La seule différence par rapport à l'exemple 1 est que le milieu réactionnel est distillé de façon à éliminer 74 g d'eau.

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

Exemple 2 :Effet de la décantation.

Cet exemple est conduit selon la figure 2.

On reconduit l'exemple 1, mais à l'issue de l'acidification du phénate, on
5 élimine par décantation la phase aqueuse sans concentrer l'hydrolysate.

Après ajout de l'acide sulfurique 96%, (56,5 g), le milieu présente à 60°C,
deux phases liquides.

On élimine la phase aqueuse supérieure (540 g).

On ajoute à la phase organique 610 g d'eau.

10 On refroidit à 15°C.

On filtre le solide obtenu.

On le lave avec 150 g d'eau désionisée.

On récupère 126g de solide sec, titrant 98,4% en PNP (0,89 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

15

Exemple 3 :Effet de la concentration et de la décantation.

Cet exemple est conduit selon la figure 3.

On reconduit l'exemple 2 en rajoutant une étape de concentration de
20 l'hydrolysate.

Après élimination des 74 g d'eau, on acidifie et poursuit selon l'exemple
2.

On récupère après séchage 127 g de solide sec, titrant 98,5 % en PNP
(0,904 mol).

25 Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

Exemple comparatif 2

Dans cet exemple, on prépare le p-nitrophénol selon un procédé ne
mettant en œuvre ni une étape de concentration, ni une étape de décantation
30 mais seulement une étape de cristallisation et de séparation du nitrophénate.

On reconduit l'exemple 1, en rajoutant une étape de cristallisation du
phénate intermédiaire.

On récupère 137 g de solide sec, titrant 95,5% en PNP (0,94 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

35

Exemple 4 :Effet de la concentration et de la cristallisation du phénate.

Cet exemple est conduit selon la figure 4.

On reconduit l'exemple comparatif 2, en rajoutant l'étape de concentration (élimination de 74 g d'eau).

On récupère 135,5 g de solide sec, titrant 96% en PNP (0,935 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

5

Exemple 5 :

Effet de la cristallisation du phénate et de la décantation à chaud.

Cet exemple est conduit selon la figure 5.

On reconduit l'exemple comparatif 2, en ajoutant après acidification l'étape de décantation à chaud.

Après ajout de l'acide sulfurique 96%, (56,5 g), le milieu présente à 60°C deux phases liquides.

On élimine la phase aqueuse supérieure (540 g).

On ajoute à la phase organique 610 g d'eau.

15

On refroidit à 15°C.

On filtre le solide obtenu.

On le lave avec 150 g d'eau désionisée.

On récupère 128 g de solide sec, titrant 98,5% en PNP (0,906 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

20

Exemple 6 :

Effet de la concentration, de la cristallisation du phénate et de la décantation.

Cet exemple est conduit selon la figure 6.

On reconduit l'exemple 5, en rajoutant l'étape de distillation de 74 g d'eau.

On récupère 125,9 g de solide sec, titrant 99% en PNP (0,896 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

30

Exemple 7 :

Effet de la concentration, de la cristallisation du phénate, de la décantation et du lavage de la phase organique.

Cet exemple est conduit selon la figure 7.

On reconduit l'exemple 6, en ajoutant une étape de lavage aqueux de la phase organique décantée (eau de lavage : 160 g).

On récupère 124,4 g de solide sec, titrant plus de 99,5% en PNP (0,89 mol).

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau récapitulatif (I).

Tableau (I)

	Comparatif Ex. 1 :	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Comparatif Ex. 2	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7
Concentration	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Oui
Cristallisation du phénate	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Décantation à chaud	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Oui
Lavage de la phase organique décantée	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui
Deuxième cristallisation du PNP	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
Rendement de purification* (%)	94,8	95,0	87,2	87,9	92,0	91,5	88,6	87,7	87,1
PNCB résiduel ppm	180	< 50	180	<50	200	< 50	160	< 50	<50
Cl total ppm	2800	2900	70	40	320	300	50	18	<10
Chlorures ppm	2700	2750	15	20	250	280	<10	< 10	<10
S total ppm	26 000	25 000	40	30	23 000	27 000	30	40	15
DO PNP 500 nm	> 0,4	>0,4	0,1	<0,1	>0,1	>0,1	<0,1	<0,1	<0,1

* PNP / Phénate engagé

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'un nitrophénol à partir d'un nitrohalogénobenzène qui consiste à effectuer :
- 5 - (a) une hydrolyse d'un composé nitrohalogénobenzène par réaction dudit composé avec une base,
 - (b) une acidification pour obtenir le composé nitrophénol à partir de son sel, par un traitement acide,
 - (c) une cristallisation du composé nitrophénol obtenu,
10 - (d) une séparation du produit obtenu,
 caractérisé par le fait qu'il comprend aussi au moins l'une des étapes suivantes :
- (e) une concentration du milieu réactionnel après hydrolyse (a) et avant acidification (b),
15 - (f) une décantation liquide/liquide effectuée après acidification (b) et avant cristallisation (c) et destinée à éliminer la phase aqueuse obtenue après acidification (b).
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé
20 comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de concentration, d'acidification, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé
25 comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, d'acidification, de décantation, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé
30 comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, d'acidification, de décantation, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.
- 5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé
35 comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, de cristallisation du nitrophénate, de séparation, d'acidification, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.

- 6 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de cristallisation du nitrophénate, de séparation, d'acidification, de décantation, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.
- 7 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, de cristallisation du nitrophénate, de séparation, d'acidification, de décantation, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.
- 8 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le procédé comprend les étapes suivantes d'hydrolyse du composé nitrohalogénobenzène, de concentration du milieu réactionnel, de cristallisation du nitrophénate, de séparation, d'acidification, de décantation, de lavage, de cristallisation du nitrophénol et de séparation.
- 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que l'on effectue l'hydrolyse basique du composé nitrohalogénobenzène en le faisant réagir avec une base, minérale ou organique, de préférence l'hydroxyde de sodium ou de potassium.
- 10 - Procédé selon la revendication 9 caractérisé par le fait que la température d'hydrolyse est comprise entre 100°C et 200°C, de préférence, entre 140°C et 180°C.
- 11 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on effectue une concentration du milieu réactionnel de façon à augmenter la concentration du nitrophénol dans le milieu de 0,1 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,5 % à 3 %.
- 12 - Procédé selon la revendication 11 caractérisé par le fait que l'on augmente la concentration en diminuant la pression réactionnelle, par détente, tout en restant dans la zone de température précitée ou en distillant sous pression atmosphérique à une température de l'ordre de 100°C ; sous une pression légèrement inférieure à la pression atmosphérique choisie pour avoir

une température de distillation située entre 80°C et 99,6°C ou à une pression supérieure à la pression atmosphérique.

5 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que l'on effectue l'acidification par addition d'un acide protonique d'origine minérale, de préférence l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique.

10 14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que la quantité d'acide est au moins égal à la quantité nécessaire pour que l'on obtienne en fin d'acidification un pH compris entre 1 et 7, de préférence entre 2 et 5.

15 15 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé par le fait que l'on maintient le milieu réactionnel à une température variant entre 45°C et 70°C et, de préférence, de 50°C et 60°C.

16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé par le fait que l'on effectue la cristallisation du nitrophénol par refroidissement à une température qui est une température inférieure à 40°C, de préférence la température ambiante voire inférieure.

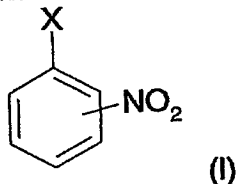
20 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé par le fait que l'on effectue la séparation du produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou par centrifugation.

25 18 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que on effectue une opération de décantation des deux phases liquides obtenues, suite à l'acidification, dans le domaine de températures précitées pour l'acidification, de préférence 60 - 70°C.

30 19 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8 caractérisé par le fait que l'on effectue une cristallisation du nitrophénate à l'issue de l'opération de concentration, par refroidissement à une température ambiante et que l'on sépare le produit cristallisé selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration ou centrifugation.

35 20 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que l'on intercale une étape de lavage à l'eau de la phase organique entre la décantation et la cristallisation.

21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène répond à la formule :



5 dans ladite formule (I) :

- X représente un atome de fluor, chlore, brome ou iode, de préférence un atome de chlore (I),
- le groupe NO₂ est en position ortho, méta ou para et de préférence en position para.

10

22 - Procédé selon la revendication 21 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène répondant à la formule (I) porte un ou plusieurs autre(s) atome(s) d'halogène ou un ou plusieurs groupe(s) nitro ou un ou plusieurs groupe(s) alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

15

23 - Nitrophénol comprenant :

- une teneur en nitrohalogénobenzène inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.
- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm,
- une teneur en soufre est de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

20

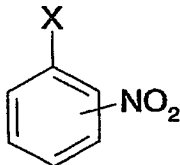
24 - p-nitrophénol comprenant :

- une teneur en p-nitrohalogénobenzène inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.
- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm,
- une teneur en soufre est de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

25

30

21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène répond à la formule :



(I)

5 dans ladite formule (I) :

- X représente un atome de fluor, chlore, brome ou iode, de préférence un atome de chlore (I),
- le groupe NO₂ est en position ortho, méta ou para et de préférence en position para.

10

22 - Procédé selon la revendication 21 caractérisé par le fait que le nitrohalogénobenzène répondant à la formule (I) porte un ou plusieurs autre(s) atome(s) d'halogène ou un ou plusieurs groupe(s) nitro ou un ou plusieurs groupe(s) alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

15

23 - Nitrophénol obtenu selon le procédé décrit dans l'une des revendications 1 à 22 caractérisé par le fait qu'il comprend :

- une teneur en nitrohalogénobenzène inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.
- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm,
- une teneur en soufre est de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

20

25 24 - p-nitrophénol selon la revendication 23 caractérisé par le fait qu'il comprend :

- une teneur en p-nitrohalogénobenzène inférieure à 180 ppm, de préférence inférieure à 50 ppm.
- une teneur en ions halogénures inférieure à 40 ppm, de préférence inférieure à 20 ppm,
- une teneur en soufre est de préférence inférieure à 200 ppm, et encore plus préférentiellement inférieure 100 ppm.

30

Pl. 1/VII

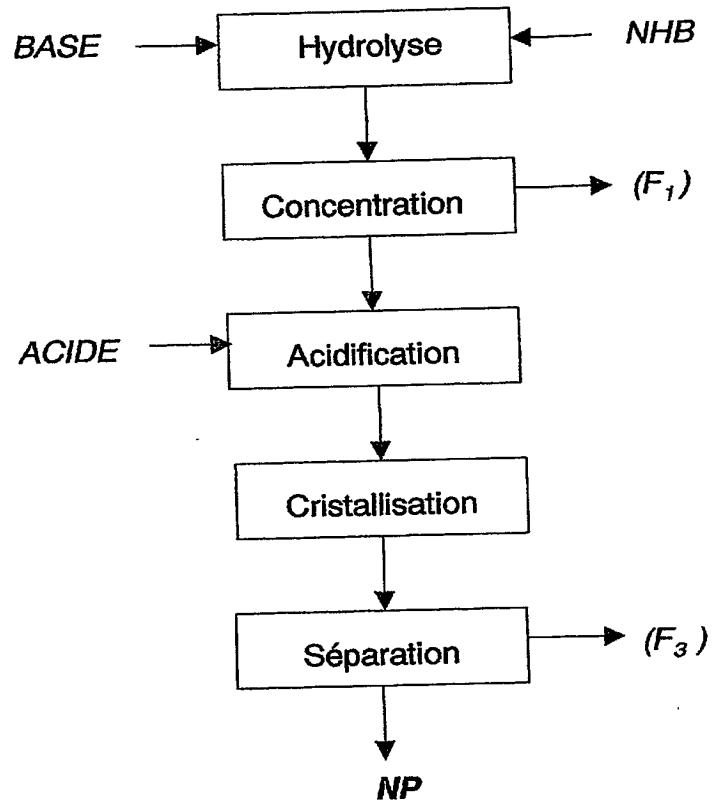


Figure 1

Pl. 2/II

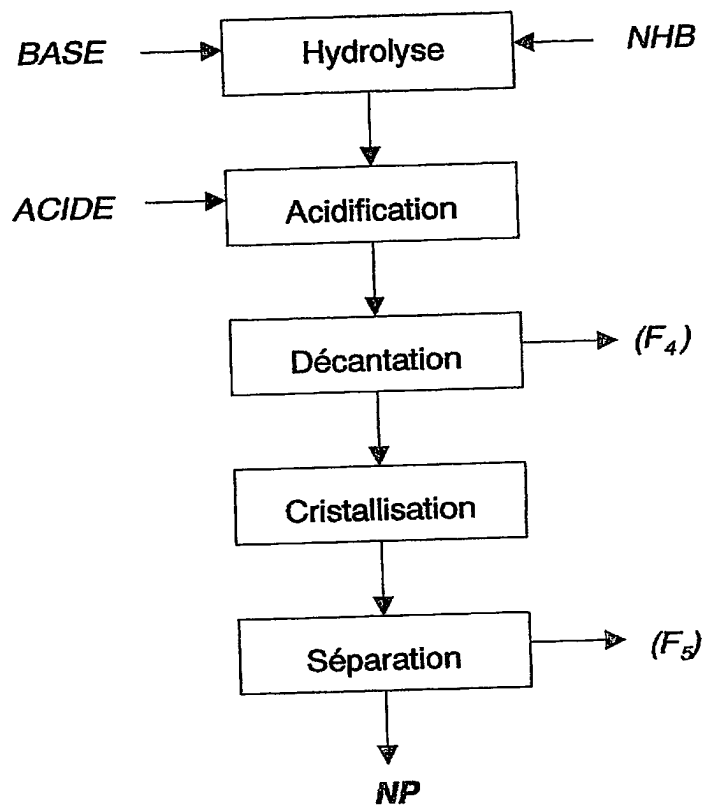


Figure 2

Pl. 3/VII

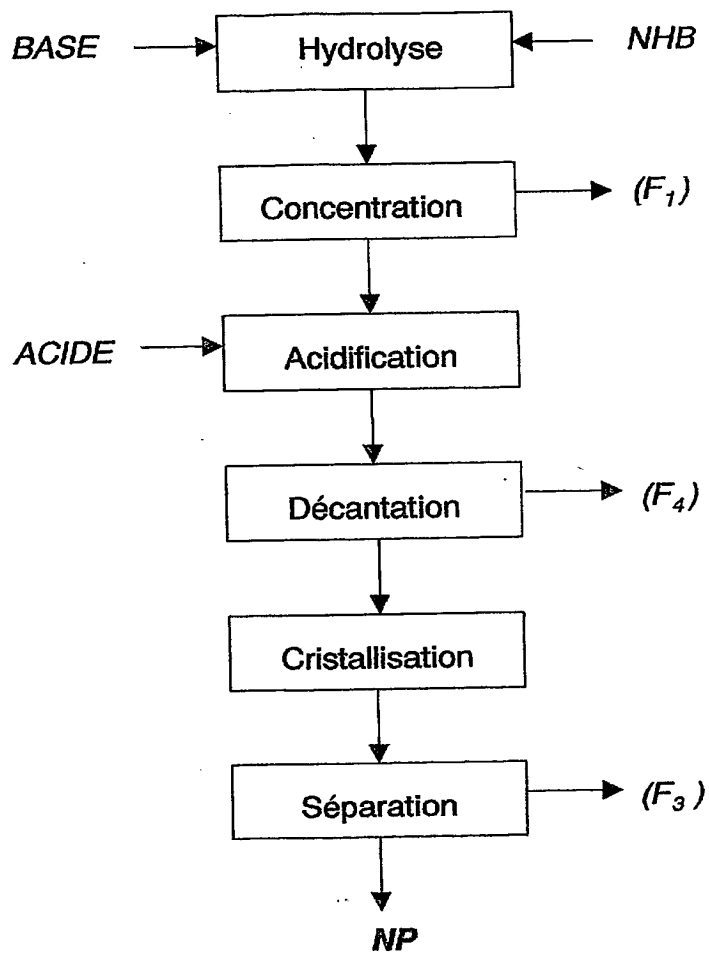


Figure 3

Pl. 4/VII

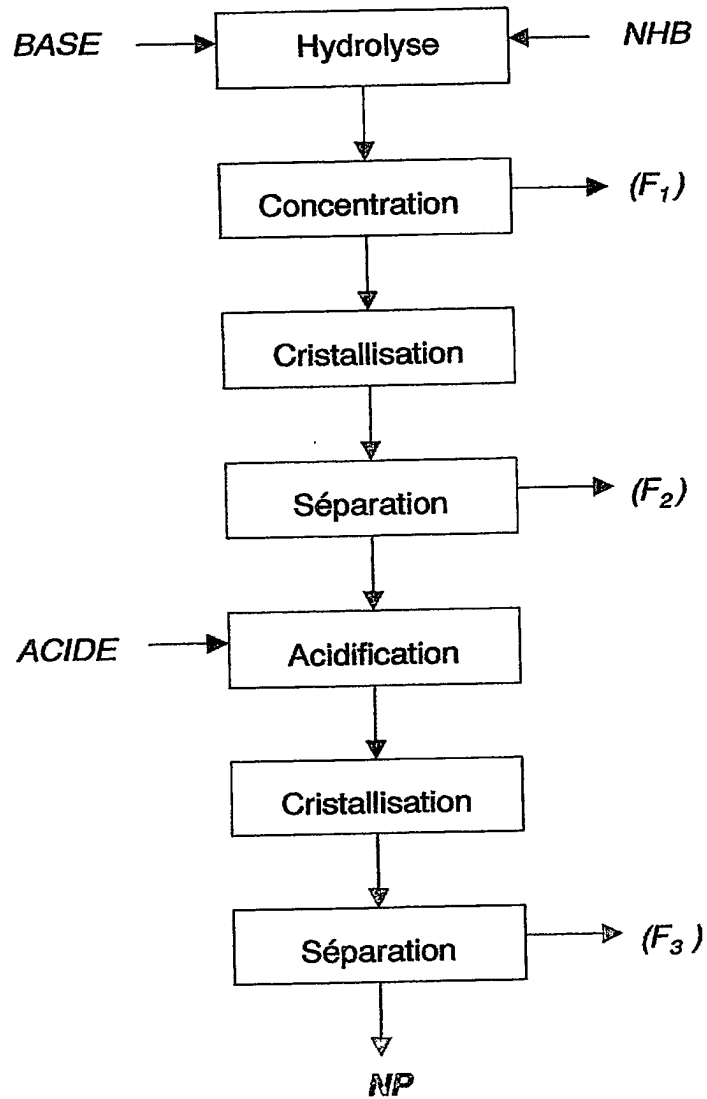


Figure 4

Pl. 5/VII

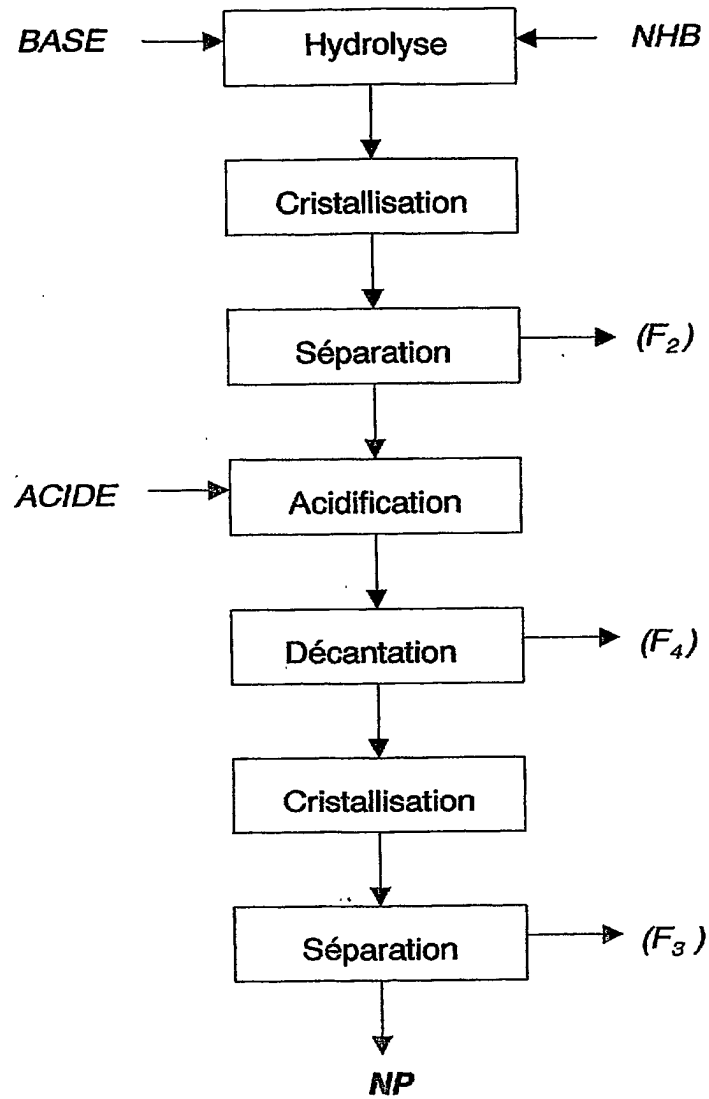


Figure 5

Pl. 6/VII

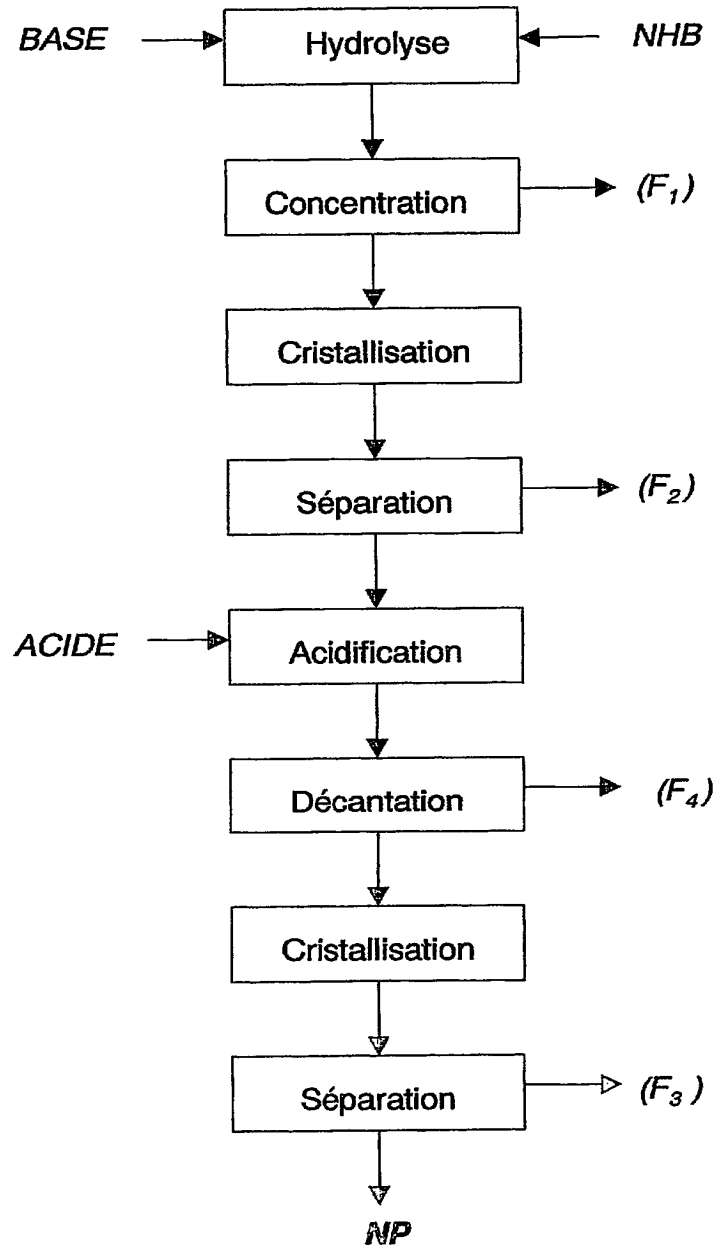


Figure 6

PI. 7/VII

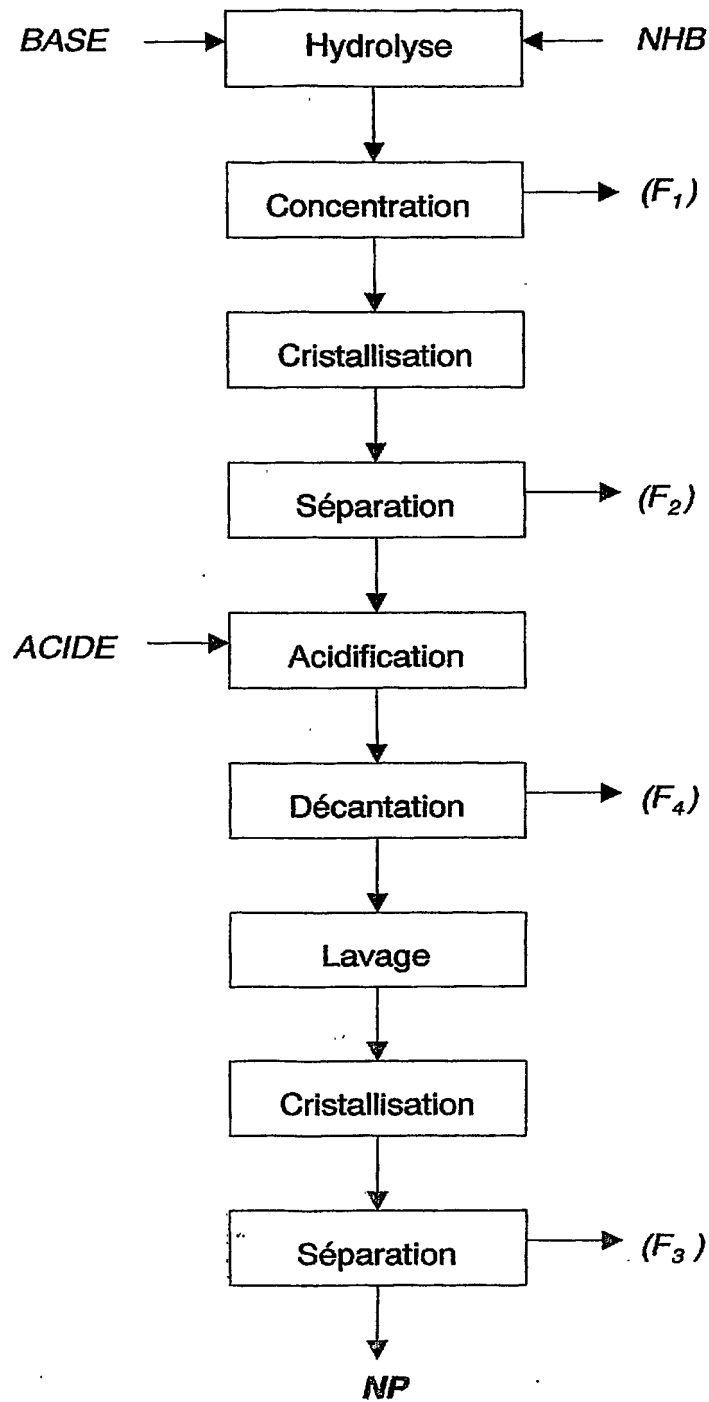


Figure 7

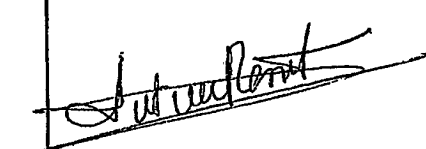
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W/260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 2095	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 08679	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE PREPARATION D'UN NITROPHENOL.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA CHIMIE 26, Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FACHE	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	33A, Chemin des Petites Brosses	
	Code postal et ville	69300	CALUIRE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RIGHINI	
Prénoms		Sébastien	
Adresse	Rue	68, Rue Hénon	
	Code postal et ville	69004	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
Marie-Claude DUTRUC-ROSSET 27 août 2002			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.